

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 février 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/16264 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C01B 25/37**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02653

(22) Date de dépôt international : 23 août 2001 (23.08.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/10872 23 août 2000 (23.08.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-  
DIANYL** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512  
Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :  
**BOUGELOT, Emmanuelle** [FR/FR]; 4, allée Gaston  
Bonnier, F-91230 Montgeron (FR). **DUPUIS, Dominique**  
[FR/FR]; 11, rue Louis Couperin, F-60800 Crépy-en-Val-  
ois (FR). **ROBERT, Gilles** [FR/FR]; 3, rue de Grange  
Haute, F-69540 Irigny (FR). **VARLET, Joël** [FR/FR]; 45,  
allée du Levant, F-69570 Dardilly (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.*

(54) Title: MINERAL COMPOUNDS, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF IN THERMOPLASTIC MA-  
TERIALS

(54) Titre : COMPOSES MINERAUX, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION DANS LES MATE-  
RIAUX THERMOPLASTIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a mineral compound with lamellar structure, the method for its preparation, and its use  
for reinforcing macromolecular materials. More precisely, the invention concerns a compound based on zirconium and/or titanium  
phosphate. The method for preparing the compound comprises a treatment step with pH ranging between 3 and 9.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un composé minéral à structure lamellaire, son procédé de préparation, et son utiliza-  
tion pour le renfort de matériaux macromoléculaires. Elle concerne plus précisément un composé à base de phosphate de zirconium  
et/ou de titane. Le procédé de préparation du composé comprend une étape de traitement à pH compris entre 3 et 9.



WO 02/16264 A1

Composés minéraux, leur procédé de préparation et leur utilisation dans les matériaux thermoplastiques

5           La présente invention concerne un composé minéral à structure lamellaire, son procédé de préparation, et son utilisation pour le renfort de matériaux macromoléculaires. Elle concerne plus précisément un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane.

10           Pour modifier les propriétés thermomécaniques des matériaux macromoléculaires, il est connu d'utiliser des particules minérales. Il est ainsi possible de modifier, par exemple, le module des matériaux, la résistance au choc, la ductilité, la stabilité dimensionnelle, la température de déformation sous charge, la résistance à l'abrasion ou le pouvoir abrasif.

15           Il est connu de renforcer les matériaux macromoléculaires, et en particulier les matériaux thermoplastiques, par des particules plaquettaires d'épaisseur nanométrique. De telles particules peuvent par exemple être obtenues par exfoliation à partir d'un composé minéral à structure lamellaire. C'est le cas par exemple pour les particules obtenues à partir de montmorillonite. Pour cela, la montmorillonite, qui présente une  
20 structure lamellaire, est traitée par un agent organique de gonflement, qui s'intercale entre les lamelles et les écarte les une des autres, afin de favoriser leur exfoliation. L'agent organique comprend souvent un groupement ammonium, et au moins une chaîne relativement longue. Les ammoniums préférés sont les ammoniums quaternaires.

          La demande de brevet au Japon JP05306370 décrit l'utilisation de particules  
25 plaquettaires obtenues par exfoliation à partir d'un composé à base de phosphate de zirconium à structure lamellaire. Le composé à structure lamellaire est traité par un agent de gonflement organique, avant incorporation dans du polyamide, afin d'assurer son exfoliation.

          L'exfoliation de ces composés minéraux à structure lamellaire est importante pour  
30 l'amélioration des propriétés thermomécaniques des matériaux macromoléculaires dans lesquels ils sont introduits. Cette exfoliation est favorisée notamment par le traitement préalable des composés minéraux par des agents de gonflement organiques souvent volumineux, comme indiqué dans l'état de l'art décrit ci-dessus.

          Le traitement préalable du composé minéral par ces agents de gonflement  
35 organiques peut parfois présenter des inconvénients. D'une part cela implique une étape supplémentaire dans le processus de fabrication du matériau final, entre la synthèse ou l'extraction du composé à structure lamellaire, et son utilisation par exemple comme

renfort. D'autre part la présence de l'agent de gonflement organique peut induire des difficultés lors de l'incorporation du composé, ou lors des procédés de mise en forme des matériaux. L'agent de gonflement organique peut être dégradé lors de ces opérations et ainsi, soit détériorer la qualité du composé macromoléculaire dans lequel il est utilisé, soit  
5 perdre son potentiel d'aide à l'exfoliation. Enfin, les composés utilisés sont généralement malodorants, ce qui rend leur manipulation désagréable, ou nécessite de forts investissements pour s'affranchir de l'odeur. C'est un particulier le cas pour les agents comprenant un groupement ammonium.

La présente invention a pour objet de proposer de nouveaux composés lamellaires  
10 à base de phosphate de zirconium et/ou de titane présentant de bonnes propriétés d'exfoliation, et un procédé de préparation de ce composé comprenant un traitement ne présentant pas les inconvénients cités ci-dessus. Elle a aussi pour objet de proposer de nouveaux matériaux à base macromoléculaire comprenant ces composés lamellaires.

A cet effet l'invention propose en premier lieu un composé à base de phosphate de  
15 zirconium et/ou de titane comprenant un composé selon la formule (I) suivante :

A-R-B (I)

dans laquelle

A et B sont des fonctions, identiques ou différentes, susceptibles de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane,

20 R est un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes

caractérisé en ce que le rapport molaire  $\alpha$  entre le nombre de moles de fonctions A et B et le nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane étant compris entre 0,1  
25 et 0,8.

Elle propose en deuxième lieu un procédé de préparation du composé ci-dessus éventuellement dispersé dans un liquide, comprenant les étapes successives suivantes:

- a) Précipitation en milieu acide d'un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane, à partir d'acide phosphorique et d'un composé du zirconium et/ou  
30 d'un composé à base de titane ou de composés mixtes à base de titane et de zirconium, le titane et/ou le zirconium étant au degré d'oxydation IV
- b) Cristallisation du composé
- c) Traitement du composé cristallisé, en milieu liquide, à pH compris entre 3 et 9.

Elle propose en troisième lieu des compositions comprenant un matériau  
35 macromoléculaire, de préférence un polymère thermoplastique et, le composé lamellaire, dispersé au moins partiellement sous forme de feuillets dans la composition.

Elle propose en quatrième lieu un procédé de fabrication de compositions comprenant une matrice thermoplastique et un composé lamellaire, ainsi que les compositions obtenues selon ce procédé, le composé lamellaire étant dispersé au moins partiellement sous forme de feuillets dans la composition.

5 Elle propose en cinquième lieu des articles mis en forme à partir des compositions, par exemple par moulage, ou par filage.

Elle propose enfin l'utilisation de particules à base de phosphate de zirconium à titre de modificateur de la résistance à l'abrasion de fils, fibres ou filaments.

10 Le composé de formule (I), présent dans le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane du premier objet de l'invention, comprend deux fonctions A et B susceptibles de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.

15 Les fonctions A et B peuvent par exemple être des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les protons du phosphate de zirconium et/ou de titane. Les fonctions A et B se présentent de préférence sous une forme neutre ou chargée positivement. A titre d'exemple de fonctions A et B pouvant convenir pour l'invention, on peut citer les amines, les ammoniums, les phosphoniums.

20 Selon un mode préférentiel du premier objet de l'invention, les fonctions A et B sont des fonctions amines. De préférence le composé (I) est choisi parmi l'hexaméthylène diamine, la méthyl-2-pentaméthylène diamine, la métaxylène diamine.

Selon le premier objet de l'invention, le rapport molaire  $\alpha$  entre le nombre de moles de fonctions A et B et le nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane est compris entre 0,1 et 0,8.

25 Par nombre de moles de fonctions A et B, on entend la somme du nombre de moles de fonctions A et du nombre de moles de fonctions B. Par exemple une mole de composé de formule (I) correspond à deux moles de fonctions A et B.

30 Par nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane, on entend le nombre de moles d'élément phosphore. Par exemple une mole de composé phosphate de zirconium correspond en général à deux moles d'élément phosphore.

De préférence le rapport molaire  $\alpha$  est compris entre 0,4 et 0,6. Avantageusement le rapport molaire  $\alpha$  est sensiblement égal à 0,5.

35 Selon une caractéristique particulière du premier objet de l'invention, le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane présente une distance interfeuillets inférieure ou égale à 15 Å.

De manière générale, le radical R n'est pas réactif vis-à-vis des fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane, ni vis-à-vis du phosphate en général.

Le second objet de l'invention concerne un procédé de préparation du composé ci-dessus. Le procédé de préparation selon l'invention comprend au moins les trois étapes successives a), b), et c). Il peut comporter d'autres étapes ou phases de procédé avant, après ou entre ces étapes. Il s'agit par exemple de phases de lavage, de purification, de filtration, de dilution, de centrifugation, d'ajout de composés afin de réguler certains paramètres de procédé comme le pH, la force ionique. La mise en œuvre de telles phases de procédé apparaîtra notamment au vu des exemples qui sont présentés ci-dessous.

L'étape a) consiste en une précipitation d'un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane. La préparation de tels précipités est connue de l'homme du métier. Elle est effectuée à partir d'acide phosphorique et d'un composé du zirconium et/ou d'un composé du titane, le zirconium et/ou le titane étant au degré d'oxydation IV. On cite les tetra-halogénures de zirconium et/ou de titane, les oxyhalogénures de zirconium et/ou de titane, en particulier l'oxychlorure de zirconium et l'oxychlorure de titane. On peut également utiliser des composés mixtes à base de zirconium et de titane

Un bilan de la réaction de précipitation, simplifié, est par exemple le suivant:



La précipitation est de préférence réalisée en milieu aqueux. L'utilisation de l'acide phosphorique induit une acidité du milieu de précipitation. On peut avantageusement réaliser la précipitation à pH acide, de préférence contrôlé, par exemple compris entre 0,5 et 2. On peut utiliser à cet effet, en complément des précurseurs du précipité, un acide. On cite à titre d'exemple l'acide chlorhydrique.

Le précipité peut cristalliser en une structure lamellaire, à température ambiante, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une opération de cristallisation distincte de l'étape de précipitation.

Il peut être toutefois avantageux de mettre en œuvre une étape de cristallisation distincte. Une telle étape permet d'obtenir pour le composé précipité une structure lamellaire plus marquée et/ou plus régulière. La cristallisation peut être mise en œuvre par traitement à chaud dans de l'eau ou dans une solution aqueuse, par exemple par immersion du composé dans de l'eau à une température comprise entre 100°C et 200°C. La cristallisation est de préférence réalisée dans une solution aqueuse acide, par exemple une solution d'acide phosphorique. La durée de cristallisation peut être de plusieurs heures.

L'étape de cristallisation est avantageusement précédée d'une phase de lavage du précipité, permettant entre autre d'éliminer les espèces ioniques issues de la réaction de précipitation.

5 L'étape de cristallisation est avantageusement suivie d'une phase de lavage et centrifugation. Selon une caractéristique préférée, le pH mesuré dans la phase aqueuse d'une dispersion comprenant le composé cristallisé, à 20% en poids en extrait sec, est compris entre 0,5 et 2.

10 Selon une caractéristique préférée du procédé, toutes les étapes du procédé sont ainsi réalisées à pH acide, compris entre 0,5 et 2. Selon une autre caractéristique préférée le composé lamellaire n'est jamais séché, les seules opérations d'élimination d'eau étant des opérations de filtration ou de centrifugation. On entend ici par opération de séchage, une opération au cours de laquelle le composé est introduit dans une atmosphère chaude et dépourvue d'eau, pendant une durée supérieure à 15 minutes, par exemple dans une étuve.

15 Le composé cristallise dans la phase  $\alpha$  du phosphate de zirconium. La structure de cette phase a par exemple été décrite dans J. Inorg. Nucl. Chem vol 26, p 117-129. Cette phase présente une structure lamellaire, avec des protons intercalés entre les lamelles. Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, on pense que ces protons peuvent être échangés par une espèce chimique chargée positivement.

20 L'étape de traitement c) consiste à traiter le composé, cristallisé, en milieu liquide, à un pH compris entre 3 et 9.

Le milieu liquide est de préférence une solution aqueuse, dans laquelle le composé à base de phosphate de zirconium est dispersé. La solution aqueuse comprend un composé minéral ou organique de nature et/ou en quantité telles que le pH soit compris  
25 entre 3 et 9. Selon une caractéristique préférentielle, le pH est compris entre 4 et 7.

Le composé minéral ou organique est choisi parmi les composés qui, en solution aqueuse, présentent un pH supérieur à 3, de préférence supérieur à 7.

Le composé est généralement le composé de formule (I) décrit ci-dessus, correspondant au composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane que l'on  
30 souhaite préparer. L'emploi de ces composés organiques peut être tout particulièrement indiqué pour l'utilisation du composé à structure lamellaire pour le renfort des polyamides.

Selon un mode préférentiel de réalisation du second objet de l'invention, le composé organique est l'hexaméthylène diamine.

A titre d'exemple, le composé minéral pour le traitement à pH compris entre 2 et 7  
35 peut également être choisi parmi les hydroxydes de métaux, d'alcalins, ou d'alcalino-terreux, par exemple l'hydroxyde de sodium; les composés minéraux de l'ion ammonium,

comme l'hydroxyde d'ammonium; les cations lithium, sodium, potassium en présence éventuellement d'un agent basique. Le composé organique peut être par exemple le caprolactame ou l'ammoniaque. Ces composés peuvent être indiqués pour l'utilisation du composé à structure lamellaire pour le renfort des polyamides.

- 5       Après l'étape de traitement, le composé peut être lavé et/ou séparé du milieu liquide, par exemple par filtration, évaporation du milieu liquide, de préférence évaporation d'eau. Il peut être également séché.

On obtient ainsi un composé minéral à structure lamellaire pouvant s'exfolier facilement en des particules plaquettaires. Le composé peut être conditionné sous différentes formes. Il peut être conditionné sous forme de poudre, après élimination du milieu liquide, et éventuellement séchage. Il peut être conditionné sous forme d'une dispersion dans un milieu liquide, par exemple de l'eau.

La forme du conditionnement dépend généralement de l'utilisation à laquelle il est destiné. Ainsi, pour l'utilisation pour le renfort de polymères synthétiques, le composé peut être avantageusement introduit sous forme d'une dispersion dans le milieu de synthèse du polymère. De préférence le composé est introduit sous forme de dispersion dans le milieu contenant les monomères à l'origine du polymère synthétique.

Le troisième objet de l'invention concerne des compositions comprenant une matrice constituée d'un matériau macromoléculaire, et un composé lamellaire à base de phosphate de zirconium et/ou de titane, dispersé au moins en partie sous forme de feuillets dans la matrice. Le composé lamellaire est le composé décrit ci-dessus.

Le matériau macromoléculaire peut être de différentes natures : élastomérique, thermoplastique, thermodur.

25       Le matériau macromoléculaire est de préférence un polymère thermoplastique. A titre d'exemple de polymères pouvant convenir, on cite: les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, le hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate),

les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les

5 polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène

10 azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate), le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène

15 oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille ; les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les

20 polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide acrylique, les copolymères éthylène- alcool

25 vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle - styrène , les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la

30 même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-

35 hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicycohéxylméthane diisocyanate et les composés de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les



résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins  
5 deux des polymères précédents.

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyamides, tels que le polyamide 6, le polyamide 66, les polyamides semi-aromatiques, le PVC, le PET, le PPO et les mélanges et copolymères à base de ces polymères.

Les compositions peuvent également comprendre d'autres additifs, tels que par  
10 exemple des stabilisants, plastifiants, ignifugeants, colorants, lubrifiants, catalyseurs. Cette liste n'a aucun caractère limitatif. Elles peuvent en outre comprendre d'autres additifs de renfort tels que des modificateurs de la résistance aux chocs tels que des élastomères éventuellement greffés, des renforts minéraux tels que les argiles, kaolin, des renforts fibreux tels que les fibres de verre, les fibres d'aramides, les fibres de  
15 carbone.

Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion de composés dans un matériau macromoléculaire peut être utilisée pour réaliser la composition. Un premier procédé consiste à mélanger le composé lamellaire dans un matériau thermoplastique sous forme fondue et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par  
20 exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un autre procédé consiste à mélanger le composé à disperser aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à effectuer la polymérisation. Un autre procédé consiste à mélanger à un polymère thermoplastique sous forme fondue, un mélange concentré d'un polymère thermoplastique et de particules dispersées, préparé par exemple selon l'un  
25 des procédés décrits précédemment.

Il n'y a pas de limitation à la forme sous laquelle le composé lamellaire est introduit dans le milieu de synthèse du composé macromoléculaire, ou dans un polymère thermoplastique fondu. Il peut par exemple être introduit sous forme de poudre solide ou sous forme de dispersion dans de l'eau ou dans un dispersant organique.

Dans le cadre de compositions à base de polyamide, un mode de réalisation avantageux consiste à introduire dans le milieu de polymérisation une dispersion dans de l'eau du composé lamellaire à base de phosphate de zirconium. En particulier la dispersion peut être introduite dans le milieu comprenant les monomères du polyamide à fabriquer. Les procédés de polymérisation mis en œuvre dans le cadre de ce mode de  
35 réalisation sont les procédés usuels.

La proportion en poids du composé lamellaire dans la composition est de préférence inférieure ou égale à 5 %.

Le quatrième objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une composition comprenant une matrice thermoplastique et un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane selon lequel on introduit un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane présentant une distance interfeuillet inférieure ou égale à 15Å dans la matrice ou dans le milieu de polymérisation de la matrice.

Tout ce qui a été décrit précédemment concernant la méthode d'introduction de composés dans un matériau macromoléculaire pour le troisième objet de l'invention, est valable ici à l'identique pour le quatrième objet de l'invention.

Le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane, introduit dans la matrice selon le quatrième objet de l'invention, présente de préférence une distance interfeuillet inférieure ou égale à 13Å.

Ce composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane comprend un composé minéral ou organique comprenant au moins une fonction susceptible de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.

Par exemple un tel composé minéral ou organique peut être sous la forme d'un cation. Comme composé minéral sous forme cationique on peut citer à titre d'exemple des cations métalliques, des cations alcalins tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ . Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, on pense que de tels cations peuvent être échangés avec les protons du phosphate de zirconium et/ou de titane.

Un cation tel que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  correspond à une fonction susceptible de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.

De préférence le composé minéral est l'ion  $\text{Na}^+$ .

Selon un mode de réalisation particulier du quatrième objet de l'invention, le composé minéral ou organique comprend une fonction susceptible de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.

Cette fonction peut être une fonction basique. Comme fonction basique on peut citer par exemple la fonction amine. La fonction peut par exemple être sous une forme neutre ou chargée positivement.

Selon un mode préférentiel le composé organique est une monoamine. Il peut s'agir par exemple d'une monoamine aliphatique telle que la n-butylamine.

Selon un autre mode avantageux, le composé organique est un aminoacide ou un lactame. On peut citer par exemple le caprolactame.

Selon un autre mode de réalisation particulier du quatrième objet de l'invention, le composé minéral ou organique comprend deux fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.

En particulier le composé organique est un composé selon la formule (II) suivante :

## A-R-B (II)

dans laquelle

A et B sont des fonctions, identiques ou différentes, susceptibles de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane,

5 R est un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes

10 Tout ce qui a été décrit ci-dessus concernant le composé de formule (I), notamment la nature des fonctions A et B et du radical R, pour le premier objet de l'invention, est valable ici à l'identique pour le quatrième objet de l'invention.

Selon un mode préférentiel du quatrième objet de l'invention, le rapport molaire  $\beta$  entre le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir du composé minéral ou organique et le nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane est compris entre 0,1 et 0,8.

15 Par nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir on entend la somme du nombre de moles de chaque fonction du composé minéral ou organique susceptible de réagir. Par exemple pour un composé comprenant une seule fonction susceptible de réagir, le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir correspond au nombre de moles du composé. Pour un composé comprenant deux fonctions susceptibles de réagir,  
20 le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir correspond à deux fois le nombre de moles du composé.

Par nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane, on entend le nombre de moles d'élément phosphore. Par exemple une mole de composé de phosphate de zirconium correspond en général à deux moles d'élément phosphore.

25 De préférence le rapport molaire  $\beta$  est compris entre 0,4 et 0,6. Avantageusement le rapport molaire  $\beta$  est sensiblement égal à 0,5.

Selon une variante particulière du quatrième objet de l'invention, le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane présentant une distance interfeuillets inférieure ou égale à 15Å est obtenu par le procédé de préparation du second objet de l'invention.

30 Le composé minéral ou organique de l'étape de traitement c) est choisi de manière adéquate en fonction du composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane que l'on souhaite préparer.

L'invention concerne également les compositions obtenues par le procédé de fabrication du quatrième objet de l'invention, au moins une partie du composé à base de  
35 phosphate de zirconium et/ou de titane étant dispersé sous forme de feuillets dans la composition.

Tout ce qui a été décrit ci-dessus concernant les compositions du troisième objet de l'invention est valable ici à l'identique pour les compositions obtenues par le procédé du quatrième objet de l'invention, notamment ce qui est relatif à la nature de la matrice, à la proportion du composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane dans la composition, et à l'ajout d'autres additifs.

L'invention concerne également dans un cinquième objet les articles mis en forme à partir des compositions de l'invention décrites ci-dessus dans le troisième et le quatrième objet de l'invention. Les articles peuvent être mis en forme par moulage ou filage.

Les procédés de fabrication d'articles moulés pouvant être utilisés sont par exemple les procédés d'injection, d'extrusion, d'extrusion-soufflage.

L'invention concerne également des fils, fibres ou filaments constitués d'une composition de l'invention.

Les articles filés, fils, fibres ou filaments sont réalisés selon les techniques usuelles de filage à partir d'un matériau comportant un polymère thermoplastique et le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane. Le filage peut être réalisé immédiatement après la polymérisation du polymère thermoplastique, celui-ci étant sous forme fondue. Il peut être réalisé à partir d'un composite granulé comportant le composé et le polymère. Le composé peut être incorporé au polymère fondu avant l'opération de filage, sous forme de mélange concentré dans un polymère. Tous les modes d'incorporation de composé dans un polymère à filer peuvent être utilisés.

Les fils, fibres ou filaments selon l'invention peuvent être soumis à tous les traitements pouvant être effectués dans des étapes ultérieures à l'étape de filage. Ils peuvent en particulier être étirés, texturés, frisés, chauffés, retordus, teints, ensimés, coupés etc.. Ces opérations complémentaires peuvent être réalisées de façon continue et être intégrées après le dispositif de filage ou être réalisées de façon discontinue. La liste des opérations ultérieures au filage n'a aucun effet limitatif.

Les fils, fibres, ou filaments selon l'invention, peuvent être utilisés sous forme tissée, tricotée ou non tissée. Les fibres selon l'invention sont en particulier adaptées pour la fabrication de feutres pour machines à papier. Ils peuvent être utilisés également pour la fabrication de fils pour moquettes.

L'utilisation de particules plaquettaires à base de phosphates de zirconium permet d'améliorer la résistance à l'abrasion d'un matériau. Cette amélioration est particulièrement avantageuse dans le cadre de l'utilisation du matériau sous forme de fils, fibres, ou filaments.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

Exemples 1-: Préparation d'un composé à base de phosphate de zirconium cristallisé.

On utilise les réactifs suivants:

- acide chlorhydrique (Prolabo 36 % d =1.19)
- 5        - acide phosphorique (prolabo 85 % d=1.695)
- eau désionisée
- oxychlorure de zirconium (sous forme poudre) à 32.8% en  $ZrO_2$ .

Etape a): précipitation

- 10    On prépare au préalable une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 mol/L en  $ZrO_2$ .

Dans un réacteur agité de 1 litre on ajoute à température ambiante les solutions suivantes :

- Acide chlorhydrique                      50 ml
- 15        - Acide phosphorique                      50 ml
- Eau désionisée                              150 ml

Après agitation du mélange on ajoute de façon continue avec un débit de 5.7 mL/min 140 mL de la solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2.1 M.

- 20    L'agitation est maintenue pendant 1 heure après la fin d'ajout de la solution d'oxychlorure de zirconium.

Après élimination des eaux-mères on lave le précipité par centrifugation à 4500 t/min, avec 1200 ml de  $H_3PO_4$  20 g/L puis avec de l'eau désionisée, jusqu'à atteindre une conductivité de 6.5 mS (surnageant). On obtient un gâteau du précipité à base de phosphate de zirconium.

25

Etape b): Cristallisation

Le gâteau est dispersé dans 1 litre de solution aqueuse d'acide phosphorique 10 M, la dispersion ainsi obtenue est transférée dans un réacteur de 2litres puis chauffée à 115 °C. Cette température est maintenue pendant 5 heures.

- 30    La dispersion obtenue est lavée par centrifugation avec de l'eau désionisée jusqu'à une conductivité inférieure à 1 mS (surnageant). Le gâteau issu de la dernière centrifugation est redispersé de façon à obtenir un extrait sec voisin de 20 %, le pH de la dispersion est compris entre 1 et 2.

- 35    On obtient une dispersion d'un composé cristallisé à base de phosphate de zirconium, dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Taille et morphologie des particules : L'analyse au Microscope Electronique à Transmission (MET) met en évidence l'obtention d'une structure lamellaire dont les

lamelles présentent une forme hexagonale avec une taille comprise entre 200 et 500 nm. Les particules sont constituées d'un empilement de plaquettes sensiblement parallèles, l'épaisseur des empilements selon la direction perpendiculaire aux plaquettes étant d'environ 200 nm.

- 5 - L'analyse DRX met en évidence l'obtention de la phase cristallisée  
 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$   
- Extrait Sec: 18,9% (en poids)  
- pH : 1,8  
- Conductivité : 8 mS

10

Exemples 2-3: Traitement du composé par une base minérale (Etape c)

805 g (en extrait sec) de produit issu de l'exemple 1 sont centrifugés. Le culot de centrifugation est redispersé dans une solution aqueuse de soude à  $10^{-3}$  mol/L (500 ml). Trois lavages sont effectués suivant ces mêmes conditions. Le gâteau issu de la dernière  
15 centrifugation est redispersé dans 500 mL de solution de soude à  $10^{-3}$  mol/L. Le pH est ajusté à 5 (exemple 2) ou à 3 (exemple 3) par ajout de soude 8 mol/L. La dispersion est centrifugée et le culot est redispersé dans 300 mL d'eau épurée (extrait sec: 30 % en poids). La conductivité finale de la suspension est inférieure à 1 mS.

20 Exemple 4: Traitement du composé par une base organique (Etape c)

Le produit issu de l'exemple 1 est neutralisé par ajout d'héxaméthylène diamine: A la dispersion on ajoute une solution aqueuse de HMD à 70% jusqu'à obtention d'un pH de 5. La dispersion ainsi obtenue est homogénéisée à l'aide d'un Ultraturax. L'extrait sec final est ajusté par ajout d'eau désionisée (extrait sec: 15 % en poids).

25

Exemple 5: Traitement du composé par du caprolactame (Etape c)

On incorpore du caprolactame dans le sol minéral obtenu selon l'exemple 1 (33% en poids de caprolactame par rapport à l'extrait sec). Le pH mesuré dans la solution est de 3,3. Puis par distillation de l'eau, on récupère une poudre contenant la fraction  
30 correspondante de caprolactame.

Exemples 6-10: Compositions comprenant des particules plaquettaires à base de phosphate de zirconium.

- 35 On synthétise un polyamide 6 à partir de caprolactame selon un procédé classique, en introduisant dans le milieu de polymérisation une dispersion aqueuse obtenue aux exemples 2 à 4, ou la poudre obtenue à l'exemple 5. La proportion de composé à base

de phosphate de zirconium introduite est de 2% en poids. On synthétise également un polymère ne comportant pas le composé (exemple 10, comparatif).

Après polymérisation, le polymère est mis en forme de granulés. Ceux ci sont lavés pour élimination du caprolactame résiduel (les granulés sont immergés dans un excès d'eau à 90°C pendant quelques heures) puis sont séchés sous vide primaire (< 0.5 mbar) pendant 16 heures à 110°C.

On réalise des essais de traction sur des joncs extrudés et conditionnés 30 jours à HR 50% et 23°C. Le diamètre des joncs est compris entre 0.5 et 1 mm. On utilise une machine de traction INSTRON 1185 avec capteur de force de capacité 100 N. On reporte la contrainte nominale (rapport de la force mesurée sur la section évaluée par mesure de diamètre avec Palmer) en fonction de la déformation relative appliquée. Les résultats sont reportés en tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Composé introduit	Module à l'origine (Mpa)	Allongement relatif à la rupture (%)
6	Exemple 2	1610	350
7	Exemple 3	1350	340
8	Exemple 4	1420	360
9	Exemple 5	1290	260
10	/	920	320

On obtient une composition à base de polyamide dont l'allongement à la rupture est supérieur à celui d'un polyamide ne comprenant pas le composé minéral, et dont le module est amélioré.

On observe au MET des compositions obtenues comme ci-dessus comprenant du PA 6 et 5% en poids de composé à base de phosphate de zirconium, sur des coupes d'épaisseur moyenne 0.1 µm. On observe la présence de très nombreuses lamelles minérales dispersées, d'épaisseur nanométrique et de largeur 50 à 100 nm.

La figure 1 représente une photographie d'une composition observée au microscope comprenant le composé de phosphate de zirconium correspondant à l'exemple 2.

La figure 2 représente une photographie d'une composition observée au microscope comprenant le composé de phosphate de zirconium correspondant à l'exemple 4.

- 5 On observe la présence de très nombreuses lamelles minérales dispersées, d'épaisseur nanométrique et de largeur 50 à 100 nm.

#### Exemple 11-14: Filaments

- 10 On file à basse vitesse des monofilaments d'un diamètre d'environ 250  $\mu\text{m}$  à partir d'une composition selon l'exemple 9, ou d'un polyamide pur selon l'exemple 10. On étire les monofilaments en reprise à différents taux d'étirage. On évalue les propriétés mécaniques et la résistance à l'abrasion des monofilaments selon les tests suivants:
- Caractérisation mécanique (Allongement rupture, contrainte rupture) : effectuée  
15 sur une machine de traction Erichsen placée sous local climatisé à 50% HR et 23°C après conditionnement des fils pendant 72 heures dans ces conditions. La longueur initiale des fils est de 50 mm et la vitesse de traverse est de 50 mm/min.
  - Résistance à l'abrasion : On impose un frottement simultané à 15 fils immobiles  
20 dont la tension est maintenue constante à 15 fils par 3 galets en laiton assurant un embarras. Le point d'application de la zone d'embarras est déplacé le long des fils sur une amplitude de 90 mm à une fréquence de 220 cycles par minutes. La résistance à l'abrasion est définie par le nombre de cycles (aller et retour) nécessaires pour casser 13 des 15 fils. Les mesures présentées sont la  
25 moyennes des valeurs obtenues sur trois essais avec des fils similaires.

Les caractéristiques des fils réalisés sont présentés en tableau 2. Les propriétés mesurées sont présentées en tableau 3.

30 Tableau 2

Exemple	Matériau	Taux d'étirage	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )
11	Exemple 9	4,66	115
12	Exemple 9	3,93	126



Tableau 3

Exemple	Résistance à l'abrasion (cycles)	Contrainte-rupture (MPa)	Allongement rupture (%)	Module 2% (MPa)	Module 5% (Mpa)
11	6225	564	19,7	3760	3770
12	10860	427	30,8	3000	2960

Exemples 15-17: Compositions comprenant des particules plaquettaires à base de phosphate de zirconium.

- 5 On synthétise un polyamide 6 à partir de caprolactame selon un procédé classique, en introduisant dans le milieu de polymérisation une dispersion aqueuse obtenue à l'exemple 4. La proportion de composé à base de phosphate de zirconium introduite est de 1 (exemple 16) ou 2 (exemple 17) % en poids. On synthétise également un polymère ne comportant pas le composé (exemple 15, comparatif).
- 10 Après polymérisation, le polymère est mis en forme de granulés. Ceux ci sont lavés pour élimination du caprolactame résiduel (les granulés sont immergés dans un excès d'eau à 90°C pendant quelques heures) puis sont séchés sous vide primaire (< 0.5 mbar) pendant 16 heures à 110°C.

#### 15 Evaluations

Différents tests ont été réalisés sur les compositions :

- Contrainte à la rupture selon la norme ISO 527, mesurée après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Module de traction selon la norme ISO 527, mesuré après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Module de flexion selon la norme ISO 178, mesuré après conditionnement de l'éprouvette à 23°C et à une humidité relative de 50%.
- Température de déformation sous charge (HDT-Heat Deflection Temperature) selon la norme ISO 75, sous charge de 1,81 N/mm<sup>2</sup>.

25

Les différentes compositions et les évaluations sont présentées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Exemples	15 (comparatif)	16	17
Proportion en poids de composé de phosphate de zirconium (%)	0	1	2
Contrainte à la rupture (N/mm <sup>2</sup> )	48	93	101
Module de traction (N/mm <sup>2</sup> )	3000	3500	3900
Module de flexion (N/mm <sup>2</sup> )	2900	3450	3800
HDT 1,81 N/mm <sup>2</sup> (°C)	52	65	76

- On obtient des compositions à base de polyamide dont la contrainte à la rupture, le module et la température de déformation sous charge sont supérieurs à ceux d'un
- 5 polyamide ne comprenant pas le composé minéral.

## REVENDEICATIONS

1. Composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane comprenant un composé  
5 selon la formule (I) suivante :



dans laquelle

A et B sont des fonctions, identiques ou différentes, susceptibles de réagir avec les  
fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane,

- 10 R est un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,  
substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des  
hétéroatomes  
caractérisé en ce que le rapport molaire  $\alpha$  entre le nombre de moles de fonctions A et B  
et le nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane étant compris entre 0,1  
15 et 0,8.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire  $\alpha$  est  
compris entre 0,4 et 0,6.
- 20 3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire  $\alpha$  est  
sensiblement égal à 0,5.
4. Composé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les fonctions A  
et B sont des fonctions amines.
- 25 5. Composé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé (I) est choisi  
parmi l'hexaméthylène diamine, la méthyl-2-pentaméthylène diamine, la métaxylène  
diamine
- 30 6. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la  
distance interfeuillet du composé est inférieure ou égale à 15Å.
7. Procédé de préparation d'un composé selon l'une des revendications précédentes,  
éventuellement dispersé dans un liquide, comprenant les étapes successives  
35 suivantes:

- d) Précipitation en milieu acide d'un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane, à partir d'acide phosphorique et d'un composé du zirconium et/ou d'un composé à base de titane ou de composés mixtes à base de titane et de zirconium, le titane et/ou le zirconium étant au degré d'oxydation IV
- 5 e) Cristallisation du composé
- f) Traitement du composé cristallisé, en milieu liquide, à pH compris entre 3 et 9.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le traitement consiste à immerger le composé cristallisé dans un liquide comprenant un composé minéral ou
- 10 organique qui, en solution aqueuse présente un pH supérieur à 3.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le liquide est une solution aqueuse.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le liquide comprend de l'hexaméthylène diamine.
11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une phase de lavage d) après l'étape c)
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de séchage e) après l'étape d).
13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12 caractérisé en ce que l'étape a) est
- 25 réalisée en milieu aqueux, à pH inférieur à 2, et en ce que le composé de zirconium est l'oxychlorure de zirconium, le composé de titane est l'oxychlorure de titane.
14. Procédé selon l'une des revendications 7 à 13 caractérisé en ce que l'étape de cristallisation est réalisée dans l'acide phosphorique.
- 30 15. Composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une des revendications 7 à 14.
16. Dispersion dans de l'eau d'un composé selon l'une des revendications 1 à 6 ou d'un
- 35 composé obtenu par le procédé selon l'une des revendications 7 à 14.

17. Composition comprenant une matrice thermoplastique et un composé selon l'une des revendications 1 à 16, au moins une partie du composé étant dispersé dans la matrice sous forme de feuillets.
- 5 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par introduction d'une solution aqueuse selon la revendication 16 dans le milieu de polymérisation de la matrice.
- 10 19. Procédé de fabrication d'une composition comprenant une matrice thermoplastique et un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane, caractérisé en ce que l'on introduit un composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane présentant une distance interfeuillets inférieure ou égale à 15Å dans la matrice ou dans le milieu de polymérisation de la matrice.
- 15 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la distance interfeuillets du composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane est inférieure ou égale à 13 Å
- 20 21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane comprend un composé minéral ou organique comprenant au moins une fonction susceptible de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.
- 25 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le composé minéral ou organique sous forme cationique.
23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le composé minéral est l'ion  $\text{Na}^+$ .
- 30 24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le composé minéral ou organique comprend une fonction susceptible de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane.
- 35 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que la fonction susceptible de réagir est une fonction amine.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le composé organique est une monoamine.
27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le composé organique est un aminoacide ou un lactame.
28. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le composé organique est un composé selon la formule (II) suivante :
- A-R-B (II)
- dans laquelle
- A et B sont des fonctions, identiques ou différentes, susceptibles de réagir avec les fonctions acides du phosphate de zirconium et/ou de titane,
- R est un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes
29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les fonctions A et B sont des amines.
30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le composé (II) est choisi parmi l'hexaméthylène diamine, la méthyl-2-pentaméthylène diamine, la métaxylène diamine
31. Procédé selon l'une des revendications 21 à 30, caractérisé en ce que le rapport molaire  $\beta$  entre le nombre de moles de fonctions susceptibles de réagir du composé minéral ou organique et le nombre de moles du phosphate de zirconium et/ou de titane étant compris entre 0,1 et 0,8
32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que le rapport  $\beta$  est compris entre 0,4 et 0,6
33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que le rapport  $\beta$  est sensiblement égal à 0,5.

34. Procédé selon l'une des revendications 19 à 33; caractérisé en ce que le composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane est obtenu par le procédé selon l'une des revendications 7 à 14.
- 5 35. Procédé selon l'une des revendications 19 à 34, caractérisé en ce que l'on introduit une solution aqueuse du composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane dans le milieu de polymérisation de la matrice.
- 10 36. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 19 à 35, au moins une partie du composé étant dispersé sous forme de feuillets.
- 15 37. Composition selon l'une des revendications 17, 18 ou 36, caractérisée en ce que la matrice est choisie parmi le polyamide 6, le polyamide 66, les mélanges et copolymères à base de ces polyamides
38. Composition selon l'une des revendications 17, 18 ou 36, caractérisée en ce que la proportion en poids du composé à base de phosphate de zirconium et/ou de titane dans la composition est inférieure ou égale à 5%.
- 20 39. Articles obtenus par moulage ou mise en forme d'une composition selon l'une des revendications 17, 18 ou 36.
40. Fils, fibres et filaments constitués d'une composition selon l'une des revendications 17, 18 ou 36:
- 25 41. Feutres pour machines à papier comprenant des fibres selon la revendication 40
42. Utilisation de composés à base de phosphate de zirconium en composition dans des fils, fibres ou filaments en matière thermoplastique, à titre de modificateur de la
- 30 résistance à l'abrasion desdits fils, fibres ou filaments.



Figure 1





Figure 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02653

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B25/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 282 594 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 19 July 1972 (1972-07-19) page 1, line 44 -page 4, line 2 ----	1,7
A	US 4 826 663 A (ALBERTI GIULIO ET AL) 2 May 1989 (1989-05-02) claim 1 ----	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 150 (C-233), 12 July 1984 (1984-07-12) & JP 59 054612 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 29 March 1984 (1984-03-29) abstract ----- -/--	1,7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2001

Date of mailing of the international search report

30/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02653

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 114 (C-1171), 24 February 1994 (1994-02-24) &amp; JP 05 306370 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 19 November 1993 (1993-11-19) cited in the application abstract</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,7
A	<p>ALBERTI G ET AL: "LAYERED AND PILLARED METAL(IV) PHOSPHATES AND PHOSPHONATES" ADVANCED MATERIALS, DE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, vol. 8, no. 4, 1 April 1996 (1996-04-01), pages 291-303, XP000587105 ISSN: 0935-9648 page 295, left-hand column, line 17 -right-hand column, line 20</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 107 (C-341), 22 April 1986 (1986-04-22) &amp; JP 60 239313 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO KK), 28 November 1985 (1985-11-28) abstract</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1,7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) &amp; JP 09 078430 A (OJI PAPER CO LTD), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	40

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02653

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1282594	A	19-07-1972	NONE	
US 4826663	A	02-05-1989	IT 1191613 B AT 72421 T DE 3683799 D1 EP 0202710 A2 JP 1865334 C JP 5072323 B JP 61270204 A	23-03-1988 15-02-1992 19-03-1992 26-11-1986 26-08-1994 12-10-1993 29-11-1986
JP 59054612	A	29-03-1984	JP 1620534 C JP 3007604 B	09-10-1991 04-02-1991
JP 05306370	A	19-11-1993	NONE	
JP 60239313	A	28-11-1985	JP 1934334 C JP 6053566 B	26-05-1995 20-07-1994
JP 09078430	A	25-03-1997	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PCT/FR 01/02653

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
**CIB 7 C01B25/37**

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
**CIB 7 C01B**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
**EPO-Internal, PAJ, WPI Data**

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 282 594 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 19 juillet 1972 (1972-07-19) page 1, ligne 44 -page 4, ligne 2 ---	1,7
A	US 4 826 663 A (ALBERTI GIULIO ET AL) 2 mai 1989 (1989-05-02) revendication 1 ---	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 150 (C-233), 12 juillet 1984 (1984-07-12) & JP 59 054612 A (KOGYO GIJUTSUIN;OTHERS: OJ), 29 mars 1984 (1984-03-29) abrégé --- -/--	1,7



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

**20 décembre 2001**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

**30/01/2002**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

**Clement, J-P**

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 114 (C-1171), 24 février 1994 (1994-02-24) & JP 05 306370 A (MITSUBISHI KASEI CORP), 19 novembre 1993 (1993-11-19) cité dans la demande abrégé ----	1,7
A	ALBERTI G ET AL: "LAYERED AND PILLARED METAL(IV) PHOSPHATES AND PHOSPHONATES" ADVANCED MATERIALS, DE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, vol. 8, no. 4, 1 avril 1996 (1996-04-01), pages 291-303, XP000587105 ISSN: 0935-9648 page 295, colonne de gauche, ligne 17 -colonne de droite, ligne 20 ----	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 107 (C-341), 22 avril 1986 (1986-04-22) & JP 60 239313 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO KK), 28 novembre 1985 (1985-11-28) abrégé ----	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 juillet 1997 (1997-07-31) & JP 09 078430 A (OJI PAPER CO LTD), 25 mars 1997 (1997-03-25) abrégé -----	40

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatif: nombres de familles de brevets

De e Internationale No

PCT/FR 01/02653

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1282594	A	19-07-1972	AUCUN	
US 4826663	A	02-05-1989	IT 1191613 B AT 72421 T DE 3683799 D1 EP 0202710 A2 JP 1865334 C JP 5072323 B JP 61270204 A	23-03-1988 15-02-1992 19-03-1992 26-11-1986 26-08-1994 12-10-1993 29-11-1986
JP 59054612	A	29-03-1984	JP 1620534 C JP 3007604 B	09-10-1991 04-02-1991
JP 05306370	A	19-11-1993	AUCUN	
JP 60239313	A	28-11-1985	JP 1934334 C JP 6053566 B	26-05-1995 20-07-1994
JP 09078430	A	25-03-1997	AUCUN	